

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 160 824
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 85103855.8

(51) Int. Cl.⁴: **C 08 F 299/02**
C 08 F 236/02, C 09 D 3/48

(22) Anmeldetag: 27.03.85

(30) Priorität: 04.04.84 DE 3412858
08.03.85 DE 3508399

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.11.85 Patentblatt 85/46

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

(72) Erfinder: Brindöpke, Gerhard, Dr.
Loreleistrasse 18
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

(72) Erfinder: Walz, Gerd, Dr.
Pfingstbornstrasse 99
D-6200 Wiesbaden(DE)

(72) Erfinder: Waldmann, Karl, Dr.
Am Rehsteig 25
D-6232 Bad Soden am Taunus(DE)

(72) Erfinder: Schön, Manfred, Dr.
Saalburgring 3
D-6054 Rodgau(DE)

(72) Erfinder: Kleiner, Hans-Jerg, Dr. Ing.
Altkönigstrasse 11a
D-6242 Kronberg/Taunus(DE)

(54) Umsetzungsprodukt von olefinisch ungesättigten Verbindungen mit wasserstoffaktiven Verbindungen, Verfahren zu dessen Herstellung und darauf basierende 2-Komponentenlacke.

(57) Umsetzungsprodukte von A) Verbindungen mit mindestens zwei $R^1 R^2 C=CR^3-X$ -Gruppen (I) mit B) Verbindungen, die

- a) mindestens zwei aktive H-Atome oder
 - b) mindestens zwei Gruppen mit aktiven H-Atomen des Typs $-AH-$ (II) oder
 - c) mindestens ein aktives H-Atom und mindestens eine Gruppe des Typs (II)
- enthalten bzw. die entsprechende Anzahl dieser Gruppe (II) bilden, worin in Formel (I)

$X - C-$, das entweder direkt oder über den Rest eines mehrwertigen Alkohols oder eines Amins an eine weitere $R^1 R^2 C=CR^3-X$ -Gruppe gebunden ist, R^1 Wasserstoff oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 C-Atomen, R^2 Wasserstoff, ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 C-Atomen, eine Estergruppe mit dem Rest R^4 eines einwertigen Alkohols mit bis zu 12 C-Atomen, $-CN$, NO_2 , eine $CO-NHR^1-$ oder eine $CO-R^1$ -Gruppe, R^3 dieselbe Bedeutung wie R^2 hat, in Formel (II) $-AH-$ eine der Gruppierungen $-CH-$, $-NH-$ und $-SH$ bedeuten.

Diese Verbindungen werden unter Einsatz bestimmter Katalysatoren hergestellt und können als 2-Komponenten-

Systeme als Bindemittel für Überzüge eingesetzt werden, die bei Raumtemperatur und erhöhten Temperaturen rasch aushärten.

EP 0 160 824 A1

Umsetzungsprodukt von olefinisch ungesättigten Verbindungen mit wasserstoffaktiven Verbindungen, Verfahren zu dessen Herstellung und darauf basierende 2-Komponentenlacke

5 Es ist bekannt, ungesättigte Verbindungen, wie Zimtsäure-
ester, mit H-aktiven Verbindungen, z.B. Malonsäureester
oder Acetessigester, durch Michael-Addition unter Bildung
von substituierten Verbindungen, z.B. substituierten Malon-
säureestern, umzusetzen (Krauch-Kunz "Namensreaktionen
der organischen Chemie" 5. Auflage 1976, Seite 42).

10 Ferner ist es bekannt, ein OH-Gruppen enthaltendes Acrylat-
harz bzw. ein mit ϵ -Caprolacton modifiziertes Acrylatharz
im Gemisch mit Polyisocyanaten als Zweikomponentenlacke
zu verwenden (DE-PS 3 005 945, 3 027 776 und 3 148 022).
Eine weitere Druckschrift beschreibt die Umsetzung von
Epoxidgruppen enthaltenden Acrylatcopolymerisaten mit ei-
nem teilblockierten Isocyanat und die Verwendung des Reak-
15 tionsproduktes als Lackbindemittel (DE-OS 3 130 545).

Die bekannten Produkte haben sich zum Teil gut bewährt.
Es wurde jedoch schon versucht, umweltfreundlichere Pro-
dukte herzustellen, indem man von Systemen ohne freies
20 Isocyanat ausgeht.

So ist in einer anderen Druckschrift ein Oxazolidin ent-
haltendes Acrylatharz beschrieben, das Wasser oder Luft-
feuchtigkeit als Härter nutzt (EP-OS 34 720). Dieses
25 System hat den Nachteil, daß die gehärtete Oberfläche
einem tieferen Eindringen von Wasser in die unteren Schich-
ten des Überzugs entgegenwirkt und so eine vollständige
Härtung durch die ganze Schichtdicke verhindert.

30 Es ist auch ein ohne Isocyanat reagierendes Zweikomp-
nenten-System bekannt. Dieses besteht aus einem Epoxid-

gruppen enthaltenden Acrylharz, das mit einem anderen Acrylharz, das tertiäre Aminogruppen enthält, härtbar ist. Bei dem nach diesem Verfahren hergestellten Produkt führt der zu geringe Vernetzungsgrad zu einer ungenügenden chemischen Beständigkeit, so daß die mit diesem System hergestellten Überzüge nur für ein beschränktes Anwendungsgebiet geeignet sind.

In der US-PS 4.408.018 werden Acrylpolymere beschrieben, in die Acetoacetat-Gruppierungen eingeführt worden sind und die über die Michael-Addition in Gegenwart starker Basen mit α , β -olefinisch ungesättigten Estern vernetzt werden können. Die Einführung der Acetoacetat-Gruppe erfolgt über die Acetessigester der Hydroxymethylacrylate oder -methacrylate und nachfolgende Copolymerisation mit weiteren copolymerisierbaren Monomeren oder durch Reaktion OH-gruppenhaltiger Polymere mit dem Vorprodukt der Acetessigesterkomponente, dem Diketen. Als organische Komponente, die mit den Acetoacetatgruppen enthaltenen Polymeren vernetzt werden können, sind Polyacrylate mit mehr als zwei Acrylatgruppen, Reaktionsprodukte von Polyisocyanaten mit Hydroxylgruppen enthaltenden Acrylsäureestern und Reaktionsprodukte von Epoxidharzen mit Acrylsäure genannt. Diese Verbindungen haben aber den Nachteil, daß die als Katalysatoren wirkenden starken Basen wie Alkalihydroxide oder -alkoholate zu einer starken Vergilbung und Trübung des Lackes führen.

Der Erfindung liegt nunmehr die Aufgabe zugrunde, das Angebot der auf dem Markt befindlichen Lackbindemittel durch ein System zu erweitern, das zur Härtung keine freien Isocyanate benötigt, also umweltfreundlich ist. Hierbei werden Katalysatoren eingesetzt, die die Topfzeit nicht verkürzen und auch keine Vergilbung der Lackfilme bewirken und die

bei Verwendung geringer Katalysatormengen Überzüge ergeben, die hohen Anforderungen hinsichtlich Härtungseigenschaften und chemischer Beständigkeit entsprechen.

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein Umsetzungs-
 produkt von A) Verbindungen mit mindestens zwei
 $R^1R^2C=CR^3-X$ -Gruppen (I) mit B) Verbindungen, die
 a) mindestens zwei aktive H-Atome oder
 b) mindestens zwei Gruppen mit aktiven H-Atomen des
 10 Typs $-AH-$ (II) oder
 c) mindestens ein aktives H-Atom und mindestens eine
 Gruppe des Typs (II)
 enthalten bzw. die entsprechende Anzahl dieser Gruppe (II)
 bilden, worin in Formel (I)
 15 X $-CO-$, das entweder direkt oder über den Rest eines mehr-
 wertigen Alkohols oder eines Amins an eine weitere
 $R^1R^2C=CR^3$ -Gruppe gebunden ist,
 R^1 Wasserstoff oder ein Kohlenwasserstoff-Rest mit 1 bis 10,
 wie Alkyl, Phenyl, Benzyl, Naphthyl, vorzugsweise mit 1
 20 bis 4 C-Atomen,
 R^2 Wasserstoff, ein Kohlenwasserstoff-Rest mit 1 bis 10,
 vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, wie Alkyl, Phenyl,
 Benzyl, Naphthyl, eine Estergruppe mit dem Rest R^4
 eines einwertigen Alkohols mit bis zu 12 C-Atomen, $-CN-$,
 25 $-NO_2$, eine $CO-NHR^1-$ oder eine $CO-R^1$ -Gruppe,
 R^3 dieselbe Bedeutung wie R^2 hat und hiermit gleich oder
 verschieden ist,
 in Formel (II) $-AH-$ eine der Gruppierungen $-CH-$, $-NH-$ und
 $-SH$ bedeuten mit der Maßgabe, daß Umsetzungsprodukte von
 30 A) Polyacrylaten mit mindestens zwei freien Acrylsäuregrup-
 pen, Reaktionsprodukte von Polyisocyanaten mit OH-gruppen-
 haltigen Acrylsäureestern oder Reaktionsprodukten von Ep-
 oxyharzen mit Acrylsäure mit B) Diketen oder Acetessig-
 säureestern von Hydroxyäthylacrylat oder -methacrylat aus-
 35 genommen sind. In dem Umsetzungsprodukt ist Komponente A
 ein Michael-Acceptor, Komponente B) ein Michael-Donator.

Das erfindungsgemäße Produkt hat den Vorteil, daß es aus Komponenten hergestellt wird, die keine toxischen Bestandteile enthalten und die daher ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen angewendet werden können.

5

Obwohl bei der Umsetzung von Verbindungen A) mit jeweils zwei Gruppen (I) mit Verbindungen B) mit zwei aktiven H-Atomen bzw. zwei Gruppen (II), auch wenn diese nur ein H-Atom enthalten, aufgrund der beiderseitigen Bifunktionalität zu erwarten ist, daß hierbei ausschließlich
10 eine Kettenverlängerung eintritt, erhält man überraschenderweise die erfindungsgemäßen gehärteten vernetzten Umsetzungsprodukte. Die wirksamen Gruppen der Verbindungen A) und B) können auch in einem einzigen Molekül enthalten
15 sein, so daß Systeme vorliegen, die durch intermolekulare Vernetzung härtbar und selbstvernetzend sind.

Wenn eine höhere Reaktivität und damit stärkere Vernetzung des Produktes angestrebt wird, kann man mit Vorteil so vorgehen, daß in mindestens einer der Verbindungen A) und B) drei oder mehr Gruppen des Typs (I) bzw.
20 aktive H-Atome und/oder Gruppierungen des Typs (II) vorhanden sind.

25 Nach einer Ausführungsform der Erfindung kann der Rest $R^1R^2C=CR^3-X$ (I) von einer ein- oder mehrfach ungesättigten höchstens zweibasischen Carbonsäure, z.B. Mono- und/oder Dicarbonsäure, mit 2 bis 10, vorzugsweise 3 bis 6 C-Atomen, wie Zimtsäure, Crotonsäure, Citraconsäure oder deren Anhydrid, Mesaconsäure, Fumarsäure, Dehydrolävilinsäure,
30 Sorbinsäure, vorzugsweise jedoch Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure oder deren Anhydrid abgeleitet sein, ferner auch von ungesättigten Ketonen, wie Divinylketon, Dibenzalaceton; ferner von ungesättigten Nitrilen, wie
35 Maleinsäuremononitril-monoestern mehrwertiger Alkohole,

von Cyanacrylsäureestern der Formel $H_2C=C(CN)-COOR$, von Nitriten der Formel $ROOC-R^3C=CH-NO_2$, von Alkylidenmalonsäureestern der Formel $ROOC-C(COOR^4)=CR^1R^2$, Alkylidenacetessigestern der Formel $ROOC-C(CO-CH_3)=CR^1R^2$ bzw. den entsprechenden Nitrilen, wobei in vorstehenden Formeln R der Rest eines mehrwertigen Alkohols, R^1 und R^2 Wasserstoff oder Alkyl ist, oder dergleichen. Die Gruppen (I) liegen in der Regel in Form von Estern oder Amiden gebunden vor. Sie können an den Rest eines mehrwertigen Alkohols, einer Verbindung mit NH-Gruppen wie eines Polyamins, Polyamids, Polyiminoamids oder eines mehrwertigen Phenols, vorzugsweise eines Oligomeren oder Polymeren gebunden sein. So kann sich die Verbindung A) beispielsweise ableiten von gesättigten und/oder ungesättigten, OH-Gruppen enthaltenden Polyäthern oder Polyestern, z.B. solchen auf der Basis von Maleinsäure, Phthalsäure und Diolen; OH-Gruppen enthaltenden Acrylharzen; aliphatischen oder vorzugsweise aromatischen, gegebenenfalls OH-Gruppen enthaltenden Epoxidharzen, z.B. solchen auf der Basis von Diphenylolpropan und/oder -methan, Hydantoin und/oder Aminharzen. Dabei kann der esterartig gebundene Rest (I) z.B. durch Anlagerung von Acryl- oder Methacrylsäure an die Epoxidgruppe entstanden sein. Als Ausgangssubstanzen für A) geeignete mehrwertige Alkohole sind beispielsweise Alkandiole und -triole, wie Äthandiol, die verschiedenen Propan-, Butan-, Hexan-, Octandiole oder deren Homologe, die entsprechenden oligomeren Äther, ferner Glycerin, Trimethyloläthan oder -propan, Hexantriol, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Sorbit, Polyvinylalkohol oder dergleichen.

Als NH-Gruppen enthaltende Ausgangsverbindungen für die Verbindungen A werden z.B. genannt Alkylendiamine und deren Oligomere, wie Äthylendiamin, Propylendiamin, Butylendiamin, Diäthylentriamin, Tetramine und höhere Homologe dieser Amine, ferner Aminoalkohole, wie Diäthanol-

amin oder dergleichen. Als Amine kommen z.B. auch Amino-carbonsäureester mehrwertiger Alkohole in Frage. Als Verbindungen mit NH-Gruppen kommen z.B. in Frage Acryl- oder Methacrylsäure-polyamide, ferner Polyurethane, z.B. Polyisocyanate, die in Form von Polyurethangruppen verkappt sind wie solche, die durch Umsetzung von Hydroxyäthylacrylat an Polyisocyanate erhalten werden, Aminharze wie Methylolmelamine, vorzugsweise Hexamethylolmelamin, Harnstoffharze, wobei der Rest (I) mit der Gruppierung -CO- an die Amingruppen dieser Verbindungen als Amid gebunden ist. Falls diese Aminverbindungen über OH-Gruppen bzw. Alkylolgruppen verfügen, ist es auch möglich, daß der Rest (I) unmittelbar über eine Estergruppe (Formel III s. Formelblatt) oder indirekt über eine Äthergruppe (Formel IV s. Formelblatt) an diese Harze gebunden ist. Für die Ätherbindung des Restes (I) kann man also von einem Hydroxyalkylester oder einem Hydroxyalkylamid einer ungesättigten Säure, wie Acrylsäure, ausgehen. Dasselbe gilt für eine entsprechende Bindung an Polyhydroxyverbindungen.

- 20 Die Gruppierung -AH- (II) leitet sich in der Verbindung B) aa) für die Bedeutung -CH- von einer Verbindung mit der Gruppierung -CO-CHR¹-CO-, NC-CHR¹-CO-, NC-CH₂-CN, =PO-CHR¹-CO-, =PO-CHR¹-CN, =PO-CHR¹-PO=, -CO-CHR¹-NO₂,
 25 worin R¹ vorzugsweise Wasserstoff ist,
 bb) für die Bedeutung -NH-, die auch NH₂ umfaßt, von einem primären und/oder sekundären Amin und
 cc) für die Bedeutung -SH von einem Thioalkoholsäure-ester, -amid und/oder einem Mercaptan ab.
 30 β-Dioxoverbindungen sind bevorzugt.

Geeignete Verbindungen B) vom Typ aa) sind beispielsweise Ketone, wie Acetylaceton, Benzoylaceton, Acetyldibenzoylmethan, ferner Ester der gegebenenfalls alkylsubstituierten Acetessigsäure wie α- und/oder γ-Methylacetessigsäure, oder der Acetondicarbonsäure, esterartig gebundene

Malonsäureeinheiten der Malonsäure und deren Monoalkylderivate, geradkettig oder verzweigt, mit 1 bis 6 C-Atomen im Alkylrest, z.B. Methyl, Äthyl und n-Butyl oder auch Phenyl, oder der Cyanessigsäure mit ein- bis 6-wertigen Alkoholen mit 1 bis 10 C-Atomen. Die alkylsubstituierten Ester, z.B. α -Methyl- oder α,γ -Dimethylacetessigester, haben nur ein aktives H-Atom und werden daher vorzugsweise in Form von Di- oder Polyestern mehrwertiger Alkohole eingesetzt, um eine genügende Anzahl reaktiver Gruppen zur Verfügung zu haben. Geeignete Alkohole für die Veresterung vorstehender Säuren sind z.B. Methanol, Äthanol, Butanol, Octanol und/oder, was bevorzugt ist, mehrwertige Alkohole bzw. Polyhydroxyverbindungen wie die als Ausgangssubstanzen für A) genannten. Weitere Verbindungen B) sind z.B. Acetessigester, Äthandiol-bisacetessigester, Glycerintris-malonsäureester, Trimethylolpropantris-acetessigester, Teilester dieser Säuren mit mehrwertigen Alkoholen, ebenfalls die entsprechenden Ester von OH-Gruppen enthaltenden Acrylharzen, Polyestern, Polyäthern, Polyesteramiden und -imiden, Polyhydroxylaminen, ferner Nitrile dieser Säuren, sofern diese existieren, z.B. Malonsäuremono- oder -dinitril, Alkoxycarbonyl-methanphosphonsäureester und die entsprechenden Bis-methanphosphonsäureester (Formel VII s. Formelblatt). Die vorstehend genannten Säuren können auch in Form von Amiden an Amine, vorzugsweise Polyamine, gebunden sein, z.B. an die im Zusammenhang mit Verbindung A) genannten, die auch Oligomere und/oder Polymere einschließlich Aminharze umfassen, wobei aliphatische Amine bevorzugt sind.

Als Verbindungen aa) eignen sich auch reaktive Nitroverbindungen, z.B. Nitroessigsäurederivate, wie Tris-(nitroessigsäure)-glycerinester oder Trimethylolpropan-nitroessigsäureester.

- Als Verbindungen bb) eignen sich z.B. primäre und/oder sekundäre Polyamine, vor allem aliphatische Di-, Tri- und höhere Amine, z.B. deren Homologe, Oligomere und/oder Polymere einschließlich Aminharzen, wie sie weiter
5 oben beschrieben sind, Harnstoff und dessen Derivate, ferner auch cyclische, z.B. aromatische Polyamine, wie Phenylendiamin oder dergleichen bzw. Gemische aliphatischer und aromatischer Amine, wobei auch in diesem Fall vorzugsweise aliphatische Amine eingesetzt werden.
- 10 Geeignete Verbindungen B) mit einer Gruppierung -SH vom Typ cc) sind z.B. Thioglykolsäure-, β -Mercaptopropionsäure- oder Thiosalicylsäureester von mehrwertigen Alkoholen und Thioalkoholäther und -ester, Mercaptane, be-
15 spielsweise Äthyl-, Propylmercaptan und deren Homologe bzw. deren Äther, z.B. Thioglycerin, Substitutionsprodukte cyclischer Amine mit Thioalkanolen oder dergleichen.
- Unter Verbindungen B), die Gruppen des Typs (II) bilden,
20 sind z.B. Diketen sowie dessen Mono- α -Alkylsubstitutionsprodukte, ferner Tetrahydrodioxin zu nennen, die mit geeigneten Komponenten unter Bildung von Acetessigester- oder -amid-Gruppen reagieren können.
- 25 Die Reaktionskomponente B) kann an mindestens eine mehrwertige Verbindung der Gruppe ein- oder mehrwertige Alkohole, OH-Gruppen enthaltende Polymere, z.B. die weiter oben genannten, Polyamine und Polymercaptane gebunden sein und ist, bezogen auf die CH-Funktion mehrwertig. So
30 kann sie beispielsweise durch Veresterung eines Polyepoxids mit einer die Gruppierung -AH- (II) bildenden Carbonsäure, z.B. Cyanessigsäure (Gleichung V s. Formelblatt) hergestellt worden sein. Man erhält so eine Komponente B) mit zwei aktiven H-Atomen je Epoxydgruppe.
- 35 Hierbei lassen sich aromatische oder aliphatische Polyepoxide einsetzen, z.B. die oben genannten.

- Wenn man von Polyaminen ausgeht, lassen sich Verbindungen B) sowohl vom Typ aa) in Form von Amiden als auch solche vom Typ bb) herstellen. Falls die Gruppierung -AH- die Bedeutung $\text{-}\overset{|}{\text{C}}\text{H-}$ hat, kann man z.B. von 1 Mol eines Alkylen-
- 5 diamins ausgehen, das mit 2 Mol Acetessigester umgesetzt wird unter Bildung der Verbindung VI (s. Formelblatt), die ebenfalls vier durch Amidgruppen aktivierte H-Atome aufweist. Als Verbindungen B), in denen die Gruppe (II) -NH- bedeutet, genügen bereits die Polyamine als solche.
- 10 Auf diese Weise läßt sich z.B. 1 Mol Trimethylolpropan-tris-acrylat mit 3 Mol Äthyldiamin umsetzen, wobei die freien Amingruppen des Produkts noch mit weiteren aktiven Acrylatdoppelbindungen unter Vernetzung reagieren können.
- 15 Die Erfindung umfaßt auch ein Verfahren zur Herstellung von Umsetzungsprodukten von A) Verbindungen mit mindestens zwei $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^3\text{-X}$ -Gruppen (I) mit B) Verbindungen, die
- a) mindestens zwei aktive H-Atome oder
- b) mindestens zwei Gruppen mit aktiven H-Atomen
- 20 des Typs -AH- (II) oder
- c) mindestens ein aktives H-Atom und mindestens eine Gruppe des Typs (II)
- enthalten, bzw. die entsprechende Anzahl dieser Gruppe (II) bilden, worin in Formel (I)
- 25 X -CO-, das entweder direkt oder über den Rest eines mehrwertigen Alkohols oder eines Amins an eine weitere $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^3$ -Gruppe gebunden ist,
- R^1 Wasserstoff oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis
- 30 R^2 10 C-Atomen,
- Wasserstoff, ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 C-Atomen, eine Estergruppe mit dem Rest R^4 eines einwertigen Alkohols mit bis zu 12 C-Atomen, -CN, -NO₂, eine CO-NHR¹- oder eine CO-R¹-Gruppe,
- 35 R^3 dieselbe Bedeutung wie R^2 hat,
- in Formel (II)

- AH- eine der Gruppierungen $\dot{\text{C}}\text{H}-$, -NH- und -SH bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen A) und B) unter Bildung eines oligomeren und/oder polymeren Reaktionsproduktes umgesetzt werden, wobei im Fall, daß -AH- eine
- 5 der Gruppen $\dot{\text{C}}\text{H}-$ oder -SH darstellt, die Umsetzung in Gegenwart mindestens eines Katalysators erfolgt aus der Gruppe Diazabicyclo-octan (DABCO), Halogenide von quaternären Ammoniumverbindungen, allein oder im Gemisch mit Kiesel-säurealkylestern, Amidine, organische Phosphoniumsalze mit
- 10 1 bis 20 C-Atomen im Alkylrest und/oder Arylrest, tertiäre Phosphane der allgemeinen Formel $\text{P}(\text{CH}_2\text{-Y})_3$, in der Y gleich oder verschieden ist ^{und} den Rest -OH , $\text{-CH}_2\text{CN}$ oder -N(Z)_2 bedeutet, wobei Z ein Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen ist, tertiäre Phosphane der allgemeinen Formel
- 15 $\text{P}(\text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6)$, in der die Reste R^4 , R^5 und R^6 einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen oder einen Phenylrest, unsubstituiert oder substituiert mit mindestens einer Alkyl-, Alkoxy- oder Dialkylaminogruppe mit jeweils 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest bedeuten, R^4 , R^5 und R^6 gleich oder verschieden sind,
- 20 wobei jedoch mindestens einer der Reste einen Phenylrest darstellt und Aminophosphorane der allgemeinen Formel $(\text{R}^7, \text{R}^8, \text{R}^9)\text{P}=\text{N}-\text{C}(\text{R}^{10}, \text{R}^{11}, \text{R}^{12})$, in der R^7 , R^8 , R^9 gleich oder verschieden sind und einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen oder einen Phenylrest, unsubstituiert oder substituiert mit
- 25 mindestens einer Alkyl-, Alkoxy- oder Dialkylaminogruppe mit jeweils 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest bedeuten und R^{10} , R^{11} , R^{12} gleich oder verschieden sind und einen Alkylrest mit 1-5 C-Atomen oder einen Phenylrest darstellt.
- 30 Die Erfindung umfaßt ferner ein Verfahren zur Herstellung der im Anspruch 1 genannten Umsetzungsprodukte, wobei im Fall, daß -AH- eine der Gruppen $\dot{\text{C}}\text{H}-$ oder -SH darstellt, die Umsetzung in Gegenwart mindestens einer quartären Ammoniumverbindung oder eines Alkalialkoholats als Katalysator
- 35 erfolgt.

- Diese Verfahren gehen sehr glatt vor sich. Da vorzugsweise von oligomeren und/oder polymeren Verbindungen A) und B) ausgegangen wird, erhält man auch oligomere und/oder polymere Reaktionsprodukte. Die Reaktion erfolgt im allgemeinen bei -10 bis 180, vorzugsweise 0 bis 100, insbesondere 20 bis 80°C. Zum Beispiel erhält man bei Raumtemperatur nach 2 bis 24 Stunden oder bei 60°C nach 10 bis 40 Minuten Produkte mit guter Härte.
- 5
- 10 Die Umsetzung von Verbindungen B), in denen die Gruppierung (II) - NH- oder -NH₂ ist, kann ohne Katalysator durchgeführt werden. Hingegen arbeitet man in der Regel mit einem oder mehreren Katalysatoren, sofern die Gruppierung -AH- eine -CH-Gruppe (bevorzugte Form) oder -SH -Gruppe
- 15 darstellt. Für die Michael-Addition geeignete Katalysatoren sind beispielsweise solche der Gruppe Diaza-bicyclo-octan (DABCO), Halogenide von quartären Ammoniumverbindungen, wie Alkyl-, Aryl- und/oder Benzylammoniumbromide, -chloride, und insbesondere -fluoride, wobei die Halogenide ge-
- 20 gebenfalls in Kombination mit Kieselsäure-alkylestern eingesetzt werden, um die Aktivität des Katalysators noch zu verbessern. Im einzelnen seien z.B. Alkylbenzoldimethylammoniumhalogenide (Alkyl=C₁₆-C₂₂), Benzyltrimethylammoniumhalogenide, Tetrabutylammoniumhalogenide, insbesondere
- 25 jeweils die Fluoride sowie einpolymerisiertes Triphenylvinylphosphoniumfluorid genannt. Weiterhin eignen sich als Katalysatoren die den vorstehenden Ammoniumhalogeniden entsprechenden organischen Phosphoniumsalze mit 1 bis 20 C-Atomen im Alkylrest und/oder Arylrest, z.B. Trimethyl-
- 30 benzyl-phosphoniumhalogenide, Tributylhexadecylphosphoniumbromid, Amide wie Tetramethylguanidin, Diaza-bicyclo-undecen, Diaza-bicyclo-nonen u.a..

Weitere geeignete Katalysatoren für das Verfahren zur Herstellung von Michael-Addukten sind die Phosphane (früher

35

- als Phosphine bezeichnet) z.B. a) tertiäre Phosphane $P(CH_2-Y)_3$ wie Tris-2-cyanoethylphosphan, Trisdiethylaminomethylphosphan, vorzugsweise Trishydroxymethylphosphan und Trisdimethylaminomethylphosphan, b)
- 5 tertiäre Phosphane $P(R^4, R^5, R^6)$ wie Triphenylphosphan, Tris-p-tolylphosphan, Tris-o-anisylphosphan, Tris-p-dimethylaminophenylphosphan, Phenyl-di-p-anisylphosphan, Phenyl-di-o-anisylphosphan, Diphenyl-p-anisylphosphan, Diphenyl-o-anisylphosphan, Diphenyl-p-dimethylaminophenyl-
- 10 phosphan, Butyl-diphenylphosphan, Methyl-di-tolylphosphan, Ethyl-di-p-anisylphosphan, (Diethylaminomethyl)-di-phenylphosphan, vorzugsweise Tris-p-anisylphosphan, Methyl-diphenylphosphan und Methyl-di-p-anisylphosphan, und
- c) Iminophosphorane $(R^7, R^8, R^9) P = N-C(R^{10}, R^{11}, R^{12})$ wie α, α -Dimethylbenzylimino-tris-(dimethylamino)-phosphoran, α, α -Dimethylbenzyliminomethyl-diphenylphosphoran, t-Butylimino-tri-phenyl-phosphoran, vorzugsweise α, α -Dimethylbenzylimino-tri-butylphosphoran.
- 20 Für die Herstellung bestimmter Umsetzungsprodukte können als Katalysatoren für die Michael-Addition auch beispielsweise solche der Gruppe Alkalialkoholate, wie Lithiumbutylat, Natrium-, Kaliummethylat, quartäre Ammoniumver-
- 25 bindungen, wie Alkyl-, Aryl- und/oder Benzylammoniumhydroxide, -carbonate eingesetzt werden. Im einzelnen seien z.B. Alkyl-benzyltrimethylammoniumhydroxyd ($Alkyl = C_{16} - C_{22}$), Benzyltrimethylammoniumhydroxyd und Tetrabutylammoniumhydroxyd genannt. Die genannten Katalysatoren oder Kataly-
- 30 satorengemische können in Gegenwart von an sich bei Raumtemperatur nicht wirksamen tertiären aliphatischen Aminen, wie beispielsweise Triethylamin, N-Methyldiethanolamin, N-Methyl-di-isopropanolamin oder N-Butyldiethanolamin verwendet werden. Diese Hilfsstoffe können zu 0,1 - 5, vorzugs-
- 35 weise 0,1 - 1 Gew.-%, anwesend sein.

Die Menge des Katalysators beträgt im allgemeinen 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,02 bis 2 Gew.-%, bezogen auf den Gesamt-
feststoffgehalt des Ausgangsproduktes. Sie kann je nach der
Reaktivität der Verbindungen A) und B) und der beabsichtig-
5 ten Verfahrensführung variiert werden. Die Katalysatorzu-
gabe kann auch portionsweise, d.h. in mehreren Stufen, er-
folgen.

Nach einer Ausführungsform der Erfindung werden die Verbin-
10 dungen A) im Gemisch mit einem untergeordneten Anteil von
solchen Verbindungen A), die nur eine Gruppe der Formel I
enthalten, bzw. die Verbindungen B) im Gemisch mit einem
untergeordneten Anteil von Verbindungen B), die nur ein
aktives H-Atom bzw. nur eine Gruppe der Formel (II) enthal-
15 ten, umgesetzt. Von dieser Möglichkeit wird man aber nur
dann Gebrauch machen, wenn man die Vernetzungsdichte ver-
ringern will und die damit verbundenen Eigenschaften des
Produktes entsprechend variieren möchte. Dies ist vor allem
dann der Fall, wenn mindestens eine der Komponenten A) und
20 B) durch einen verhältnismäßig hohen Anteil an reaktiven
Gruppen, z.B. bei Verwendung eines monomolekularen Hexa-
acrylsäureesters, eine besonders starke Vernetzung bewirkt,
so daß gegebenenfalls mit einer unerwünschten Verstrammung
des Reaktionsprodukts und daher der Gefahr einer etwaigen
25 Versprödung zu rechnen ist. Bei dieser Ausführungsform wird
der Anteil der Verbindungen mit nur einer Gruppe (I) bzw.
(II) maximal 20, vorzugsweise maximal 10, insbesondere bis
zu 5 Gew.-%, bezogen auf die jeweils analoge Verbindung A)
bzw. B), betragen. Mit einem solchen Zusatz kann man die
30 Härte und Elastizität des Reaktionsproduktes in einem be-
stimmten Ausmaß steuern. Die für diese Variante einzusetzen-
den Verbindungen A) mit nur einer reaktiven Gruppe (I) sind
z.B. die Ester oder Amine der für A) aufgezählten ungesät-
tigten Carbonsäuren, die jedoch nur mit einwertigen Alko-
35 holen oder Monoaminen verestert bzw. unter Amidbildung um-
gesetzt worden sind.

Geeignete Verbindungen B) für diese Ausführungsform sind z.B. solche mit den oben unter aa) genannten Gruppierungen, in denen R^1 eine andere Bedeutung als Wasserstoff hat, beispielsweise die Alkylsubstitutionsprodukte von Acetessigsäure und Malonsäure, die nur mit einem einwertigen Alkohol verestert oder mit einem Monoamin umgesetzt worden sind. Verbindungen B) vom Typ bb) sind Amine mit nur einem aktiven H-Atom an der Aminogruppe, wie sekundäre Monoamine, z.B. Diäthylamin und solche vom Typ cc) sind Alkanolmercaptane, die nur eine Mercaptangruppe enthalten, z.B. Äthylmercaptan.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich in einer oder mehreren Stufen durchführen. In der Regel wird man jedoch aus arbeitsökonomischen Gründen das Einstufenverfahren vorziehen, indem man beispielsweise mit äquivalenten Anteilen der Komponenten mit jeweils zwei aktiven Gruppen bzw. H-Atomen arbeitet (Gleichung XII s. Formelblatt s. unterstrichene H-Atome). Die Wahl der Verfahrensstufen, die Topfzeit und Eigenschaften des Produktes hängen daher von den Verfahrensbedingungen, d.h. von der Art und Menge der Ausgangsstoffe, der Dosierung des Katalysators und der Temperaturführung ab. So läßt sich die Elastizität des vernetzten Produktes innerhalb eines Toleranzbereiches z.B. durch die Kettenlänge der für A) oder B) eingesetzten Oligomeren und/oder Polymeren steuern.

Obwohl das erfindungsgemäße Verfahren in der Regel diskontinuierlich betrieben wird, liegt es auch im Rahmen der Erfindung, das Vermischen der Komponenten und den Reaktionsverlauf kontinuierlich durchzuführen, beispielsweise mittels einer automatischen Lackiervorrichtung.

Bei der mehrstufigen Verfahrensführung kann man eine oder mehrere der Komponenten portionsweise zugeben. Beispielsweise kann in erster Stufe 1 Mol Butandiol-bis-acrylat

- mittels 2 Mol Malonsäurediamid umgesetzt werden (Gleichung XI s. Formelblatt) unter Bildung eines Produktes, das zwei Gruppen (II) mit je einem aktiven (unterstrichenen) H-Atom enthält. Dieses Produkt kann in mindestens einer weiteren
- 5 Stufe mit weiteren Molekülen einer Verbindung A) umgesetzt werden unter Kettenverlängerung und Vernetzung. Auf analoge Weise läßt sich z.B. ein Mol Trimethylolpropan-tris-acrylat oder -methacrylat in erster Stufe mit drei Mol Acetylaceton umsetzen.
- 10 Die Vernetzung in zweiter und gegebenenfalls noch folgenden Stufen kann beispielsweise durch Katalysatorzugabe erfolgen. Man kann dabei so vorgehen, daß man in erster Stufe nur mit einer verhältnismäßig geringen Katalysatormenge,
- 15 z.B. weniger als 2 %, oder mit einem verhältnismäßig wenig aktiven Katalysator arbeitet. Falls die zweite oder folgende Stufen relativ kurz nach der Herstellung des Vorproduktes durchgeführt werden, ist es nicht erforderlich, den etwa in erster Stufe eingesetzten Katalysator zu entfernen. Man
- 20 kann nun in zweiter Stufe entweder eine höhere Dosis desselben Katalysators und/oder einen anderen Katalysator verwenden. Es besteht auch die Möglichkeit, in erster Stufe ein Vorprodukt herzustellen, das über eine längere Zeitspanne lagerstabil ist und sogar zum Verarbeiter verschickt werden
- 25 kann. In diesem Fall wird man den Katalysator mit Vorteil, z.B. durch Neutralisation oder Abdestillation, entfernen oder einen Katalysator einsetzen, der entweder von vornherein an ein Polymeres, wie polymerisiertes Triphenylvinylphosphoniumfluorid, gebunden ist, oder der während
- 30 der Reaktion an ein Polymeres gebunden wird. Vor der endgültigen Anwendung wird die Vernetzungsreaktion durch erneute Zugabe einer ausreichenden Katalysatormenge in Gang gesetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in Gegenwart oder Abwesenheit von organischen Lösungsmitteln durchgeführt werden, die gegebenenfalls auch einen Einfluß auf die Aktivität der Katalysatoren ausüben. Geeignete Lösungsmittel sind z.B.

5 aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, die verschiedenen Xylole, Gemische aliphatischer und/oder aromatischer Kohlenwasserstoffe, Mineralölfractionen, Ester, Äther, Alkohole oder dergleichen.

- 10 Alle Reaktionskomponenten können einzeln oder im Gemisch, sofern sie miteinander verträglich sind, eingesetzt werden.

- Obwohl das erfindungsgemäße Verfahren gewöhnlich unter
- 15 Normaldruck abläuft, kann es in einzelnen Fällen erwünscht sein, auch unter erhöhtem Druck zu arbeiten, um die Härtungsgeschwindigkeit zu erhöhen.

- Das gegenseitige Mengenverhältnis der Reaktionskomponenten
- 20 A) und B), hängt von der Anzahl der ungesättigten Gruppen (I) der Verbindung A) und der Summe der aktiven H-Atome in Verbindung B) also einschließlich derjenigen in den Gruppen (II) (im folgenden kurz mit "aktive Doppelbindungen : aktive H-Atome" bezeichnet) ab. Bei der mehrstufigen Ver-
- 25 fahrensführung kann es zur Herstellung der Vorprodukte innerhalb eines breiten Bereiches variiert werden. Zur Herstellung des vernetzten Endproduktes beträgt jedoch das genannte Verhältnis aktive Doppelbindungen : aktive H-Atome im allgemeinen etwa 2,4:0,8 bis 0,8:2,4, vorzugs-
- 30 weise etwa 2:1 bis 1:2, insbesondere etwa (0,8 bis 1,2):1 bis 1:(0,8 bis 1,2). Für ein Mol Äthandiol-bisacrylat , werden daher wegen der zwei aktiven H-Atome im Acetessigester z.B. nur etwa 0,8 bis 1,2 Mol Acetessigester angewendet. Will man hingegen nur ein H-Atom vom Acetessig-
- 35 ester umsetzen, so kann man auch 2x (0,8 bis 1,2) Mol

Acetessigester einsetzen (Formel XII s. Formelblatt).

Wie aus dieser Formel hervorgeht, enthält das Umsetzungs-
produkt noch eine reaktionsfähige Gruppe (s. unter-
strichenes H-Atom), so daß es entweder mit anderen Mole-
5 külen oder mit sich selbst weitervernetzen kann. Das Ver-
hältnis aktive Doppelbindungen : aktive H-Atome ist dann
1:1. Andererseits ist es auch möglich, ein Gemisch der
Komponenten A einerseits und/oder B andererseits mit je-
weils unterschiedlicher Funktionalität einzusetzen, um
10 den Vernetzungsgrad der Endprodukte zu steuern.

Das erfindungsgemäße Umsetzungsgemisch ist ein 2-Kompo-
nenten-System, das Topfzeiten zeigt, die je nach Auswahl
der Verbindungen A) und B) sowie nach Art und Menge des
15 Katalysators bzw. der Katalysatorkombination zwischen
5 min. und etwa 12 Stunden schwanken. Dadurch ist eine
hohe Verarbeitungssicherheit gewährleistet. Aufgrund die-
ser vorteilhaften Eigenschaft des Produktes im Zusammen-
hang mit seiner raschen und einwandfreien Härtung bei
20 Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur und seiner che-
mischen Beständigkeit ist es hervorragend als Bindemittel
für Überzüge geeignet.

Die 2-Komponenten-Systeme lassen sich als Überzüge auf
25 vielerlei Unterlagen aufbringen, z.B. auf solche orga-
nischer oder anorganischer Natur, wie Holz, Holzfasern-
stoffe, z.B. als Holzversiegelung, Textilien natürlicher
oder synthetischer Herkunft, Kunststoffe, Glas, Keramik,
Baustoffe, wie Beton, Faserplatten, Kunststeine, insbe-
30 sondere jedoch auf Metall. Die Überzüge können auch für
Gegenstände und Geräte im Haushalt und Gewerbe eingesetzt
werden, z.B. Kühlgeräte, Waschmaschinen, Elektrogeräte,
Fenster, Türen, Möbel oder dergleichen. Bevorzugt ist je-
doch der Einsatz für Kraftfahrzeuge. Das Aufbringen kann
35 durch Streichen, Sprühen, Tauchen oder elektrostatisch

- durchgeführt werden. Selbstverständlich können die 2-Komponenten-Systeme noch die üblichen Zusatzstoffe enthalten wie Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe, Weichmacher, Stabilisatoren, Verlaufsmittel, neutralisierende Stoffe
- 5 wie tertiäre Amine und Katalysatoren, die in den üblichen Mengen verwendet werden können. Diese Substanzen können den Einzelkomponenten und/oder der Gesamtmischung zugesetzt werden.
- 10 Als Farbstoffe bzw. Pigmente, die anorganischer oder organischer Natur sein können, werden beispielsweise genannt: Titandioxyd, Graphit, Ruß, Zinkchromat, Strontiumchromat, Bariumchromat, Bleichromat, Bleicyanamid, Bleisilikochromat, Calciummolybdat, Manganphosphat, Zinkoxyd, Cadmiumsulfid,
- 15 Chromoxyd, Zinksulfid, Nickeltitangelb, Chromtitangelb, Eisenoxydrot, Eisenoxydschwarz, Ultramarinblau, Phthalocyaninkomplexe, Naptholrot oder dergleichen.
- Geeignete Füllstoffe sind z.B. Talkum, Glimmer, Kaolin,
- 20 Kreide, Quarzmehl, Asbestmehl, Schiefermehl, Bariumsulfat, verschiedene Kieselsäuren, Silikate oder dergleichen.
- Für die Füller werden die üblichen Lösungsmittel verwendet beispielsweise aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Äther, Ester, Glykoläther sowie deren Ester, Ketone, Chlorkohlenwasserstoffe, Terpenderivate, wie Toluol, Xylol, Äthyl- und Butylacetat, Äthylenglykolmonoäthyl- oder
- 25 -butylätheracetat, Äthylenglykoldimethyläther, Diäthylenglykoldimethyläther, Cyclohexanon, Methyläthylketon, Aceton,
- 30 Isophoron oder Mischungen davon.

- Im Rahmen der Erfindung liegen daher auch 2-Komponenten-Systeme, die sich zur Herstellung von Überzügen, vorzugsweise Kraftfahrzeuglacken und insbesondere Autoreparatur-
- 35 lacken eignen. Hierbei ist die Xylolbeständigkeit und

damit gleichzeitig eine gute Beständigkeit gegenüber Superbenzin vor allem von Interesse. Deshalb ist die erfindungsgemäße Verwendung der Umsetzungsprodukte besonders vorteilhaft. Da das 2-Komponenten-System nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung in verhältnismäßig kurzer Zeit bei Raumtemperatur selbst härten kann, ohne daß umweltbelastende Substanzen frei werden, ist seine Verwendung als Autoreparaturlack von erheblicher praktischer Bedeutung.

10

In den nachstehenden Vorschriften und Beispielen bedeuten % jeweils Gew.-% und T jeweils Gew.-Teile. Unter Vakuum wird jeweils das der Wasserstrahlpumpe verstanden.

15 Beispiele

I) Herstellung der Komponente A (Michael-Acceptor)

A 1) 400 T eines lösungsmittelfreien Acrylatharzes

(R) Macrynal SM 510 der Hoechst AG) (OH-Zahl 150) wurden

20 mit 400 T Acrylsäure, 200 T Toluol, 3 T Hydrochinonmonomethyläther und 3 T p-Toluolsulfonsäure versetzt. Unter Durchleiten von Luft wurde bis zur Beendigung der H₂O-Entwicklung am Wasserabscheider erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Waschen mit Wasser wurde die über-

25 schüssige Acrylsäure entfernt. Die organische Phase wurde durch Destillation unter Vakuum vom Lösungsmittel befreit und auf einen Festkörpergehalt von 60 % verdünnt. C=C-Äquivalentgewicht 864.

30 A 2) 510 T des unter A 1 genannten Acrylatharzes wurden mit 500 T Acrylsäuremethylester, 3 T Hydrochinonmonomethyläther und 6 T Dibutylzinnoxid versetzt. Binnen 30 h wurden über eine Vigreux-Kolonne 26 T Methanol bei 80 bis 90°C Innentemperatur abdestilliert. Unter Vakuum wurde der über-

35 schüssige Acrylsäuremethylester abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Xylol auf einen Festkörpergehalt von 60 % verdünnt. C=C-Äquivalentgewicht 1083.

- A 3) 1000 T eines glycidylgruppenhaltigen Acrylatharzes hergestellt aus Styrol, Glycidylmethacrylat und Dimethylmaleinat (Epoxidäquivalentgewicht 510) wurden in 660 T Xylol bei 70°C gelöst. Bei 70°C wurden 127 T Acrylsäure und 1 T Tetraäthylammoniumbromid zugesetzt. Unter Durchleiten von Luft wurde bei 80°C bis zur Säurezahl 1 nachgerührt. Die hellgelbe Lösung wurde mit 17 T Xylol verdünnt. Festkörpergehalt 62,5%, C=C-Äquivalentgewicht 1022.
- 10 A 4) 570 T der Harzlösung aus Beispiel A 3) wurden mit 0,1 T Dibutylzinndilaurat und 50 T n-Butylisocyanat versetzt. Es wurde bei 60°C 4 h lang nachgerührt (NCO-Wert 0,2 %). Festkörpergehalt 65 %; C=C-Äquivalentgewicht 1112.
- 15 A 5) 296 T Trimethylolpropantrisacrylat wurden in einem mit Rührer, Rückflußkühler und einer Gaseinleitung versehenen 1-l-Kolben vorgelegt und mit 200 T Isopropanol und 1,5 T Triäthylamin versetzt. Bei Raumtemperatur wurden 17 T Schwefelwasserstoff absorbiert. Es wurde eine weitere
- 20 Stunde bei 30°C gerührt. Dann wurde die gebildete schwerere Produktphase als fast farblose Flüssigkeit abgetrennt. Festkörpergehalt 88 %; C=C-Äquivalentgewicht 172.
- A 6) In einem Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Thermometer sowie Destillier-Kolonnen mit absteigendem Kühler, wurden 657 T eines Melaminharzes vom Typ Hexamethoxymethylmelamin (Molekulargewicht 399), 1053 T 2-Hydroxyäthylacrylat, 3,3 T Hydrochinonmonomethyläther und 1,65 T Schwefelsäure vorgelegt. Im Vakuum wurde auf 75°C erwärmt und
- 30 binnen 4 h auf 95°C erhitzt. Nach Abkühlung auf Zimmertemperatur wurde mit 10 T einer 10 %igen methanolischen Kalilauge neutralisiert und filtriert. Man erhielt 141 T einer niedrigviskosen klaren Harzlösung. C=C-Äquivalentgewicht 175.

A 7) 220 T Isophorondiisocyanat wurden mit 1 T Dibutylzinn-dilaurat versetzt und auf 50°C erwärmt. Bei gleicher Temperatur wurden binnen einer Stunde 2 T Hydrochinonmonomethyläther, gelöst in 232 T Hydroxyäthylacrylat, zuge-
5 getropft. Es wurde nachgerührt, bis der N=C=O-Gehalt kleiner als 0,5 war. Nach Zugabe von 7 T eines Glycidylesters einer gesättigten, in α -Stellung verzweigten C₉₋₁₁-Fettsäure (Epoxidäquivalentgewicht 260) und 0,5 T Chrom-III-octoat wurde 5 h lang bei 80°C nachgerührt und anschließend
10 mit 115 T Xylol versetzt. Festkörpergehalt 80 %; C=C-Äquivalentgewicht 289.

II) Herstellung der Komponente B (Michael-Donator)

15 B 1) In einem 2-l-Glaskolben, ausgestattet mit einer Destillationsbrücke, Rührer und Kontaktthermometer, wurden 312 T Neopentylglykol und 706 T Acetessigsäuremethylester unter N₂ als Schutzgas auf 130 bis 160°C erhitzt. Nach Beendigung der Abdestillation des Methanols (nach ca. 7 h) wurde auf
20 120°C gekühlt. Der überschüssige Acetessigsäuremethylester wurde im Vakuum abdestilliert. Es verblieben 819 T einer klaren hellen Flüssigkeit als Rückstand. C-H-Äquivalentgewicht 70.

25 B 2) In einer 4-l-Apparatur analog B 1) wurden 670 T Trimethylolpropan und 1972 T Acetessigsäuremethylester binnen 5 h von 130 auf 180°C erhitzt. Nach beendeter Destillation befanden sich 465 T Methanol in der Vorlage. Nach Abkühlen auf 150°C wurde der niedrigsiedende Anteil im Vakuum
30 abdestilliert. Es verblieben 1950 T einer farblosen Flüssigkeit als Rückstand. C-H-Äquivalentgewicht 64.

B 3) In der gleichen Apparatur wie nach B 1) wurden 335 T Trimethylolpropan und 2400 T Malonsäurediäthylester unter
35 N₂- als Schutzgas auf 150 bis 170°C erhitzt. Nach beendeter

Abdestillation des Äthanol wurde der überschüssige Malonsäurediäthylester im Vakuum bei 150 bis 160°C abdestilliert. Es verblieben als Rückstand 1201 T einer farblosen Flüssigkeit. C-H-Äquivalentgewicht 79.

5

B 4) In einer Apparatur wie in B 1) wurden 92 T Glycerin und 426 T 2,2,6-Trimethyl-4-oxo-4H-1,3-dioxin vorgelegt. Unter Rühren wurden binnen 5 h bei 180°C 160 T Aceton abdestilliert. Anschließend wurde der Rückstand bei 120°C im Vakuum von niedrigsiedenden Anteilen befreit. Es verblieben 348 T einer gelben niedrigviskosen Flüssigkeit. C-H-Äquivalentgewicht 58.

10

B 5) Unter Rühren wurden in einem 1-l-Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler und Kontaktthermometer versehen war, 300 T Acetessigsäureäthylester, 3 T Kalilauge und 4 T Hydrochinonmonomethyläther vorgelegt und auf 130°C erhitzt. Binnen einer Stunde wurden 198 T Butandiol diacrylat zudosiert. Nach weiteren 2 h betrug der Doppelbindungsanteil weniger als 0,2 %. Anschließend wurde die Kalilauge mit methanolischer Salzsäure neutralisiert. Durch Anlegen von Hochvakuum wurden bei 100°C die niedrigsiedenden Anteile entfernt. Es verblieben 464 T einer hellgelben viskosen Flüssigkeit. C-H-Äquivalentgewicht 232.

20

B 6) 250 T eines Polyäthylenglykoldiamins (Aminzahl 243), gelöst in 166 T Diäthylenglykoldimethyläther, wurden bei -20°C zu einer Lösung von 190 T Diketen in 134 T Diäthylenglykoldimethyläther getropft. Nach 1 1/2 h Rühren bei -28°C wurde auf +10°C erwärmt und bis zu einer Aminzahl unter 1 nachgerührt. Nach Zugabe von 10 T Äthanol wurde für 40 min auf 90°C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde in 100 T Dimethoxyäthan aufgenommen. Man erhielt eine hellgelbe klare Lösung. Festkörpergehalt 81 %; C-H-Äquivalentgewicht 122.

30

35

B 7) 134 T Trimethylolpropan und 327 T Cyanessigsäuremethylester wurden mit 4 T Titanacetylacetonat von 100 bis 180°C unter Abdestillieren von Methanol erhitzt. Nach 4 h wurde auf 140°C abgekühlt und der niedrigsiedende Anteil im Vakuum abdestilliert. Es verblieben 341 T einer gelben Flüssigkeit. C-H-Äquivalentgewicht 57.

B 8) 750 T des unter A 1) genannten Acrylatharzes (OH-Zahl 150) und 260 T Acetessigsäureäthylester wurden in einer Destillationsapparatur auf 150°C erhitzt. Innerhalb von 2 h wurde auf 170°C erhitzt. Nach beendeter Abdestillation des Äthanolis wurde der niedrigsiedende Anteil nach Anlegen von Vakuum entfernt. Nach Abkühlen auf 100°C wurden 306 T Xylol zugegeben. Man erhielt eine klare hellgelbe Flüssigkeit. Festkörpergehalt 75 %; C-H-Äquivalentgewicht 310.

B 9) 510 T eines auf Basis Trimethylolpropan, Terephthalsäure, Adipinsäure und Neopentylglykol hergestellten Polyesters (OH-Zahl 110) wurden zusammen mit 130 T Acetessigsäureäthylester auf 140°C erhitzt. Binnen 3 h wurde unter fortlaufender Abdestillation flüchtiger Bestandteile auf 170°C erhitzt. Nach Abkühlen auf 140°C wurde der niedrigsiedende Anteil im Vakuum abdestilliert. Anschließend wurde mit 198 T Xylol verdünnt. Man erhielt eine hellgelbe klare Lösung. Festkörpergehalt 75 %; C-H-Äquivalentgewicht 402.

B 10) 300 T des unter A 1) genannten OH-gruppenhaltigen Acrylatharzes wurden in 200 T Xylol bei 70°C gelöst. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 0,025 T Dimethylaminopyridin zugesetzt. Innerhalb von 6 h wurden 60 T Diketen eingetropft. Nach weiteren 12 h war der Gehalt an freiem Diketen 0,2 %. Festkörpergehalt 65 %; C-H-Äquivalentgewicht 392.

- B 11) 440 T Kokosölfettsäuremethylester (Verseifungszahl 255) wurden zusammen mit 268 T Trimethylolpropan und 1 T Butyltitanat in einer Destillationsapparatur auf 180°C erhitzt. Binnen 7 h wurde die Temperatur unter fortlaufender
- 5 Abdestillation von Methanol langsam auf 250°C gesteigert. Nach Abdestillation von insgesamt 59 T Methanol wurde auf 100°C abgekühlt und mit 585 T Acetessigsäureäthylester versetzt. Nach Erwärmung auf 140°C wurde unter fortlaufender Destillation binnen 3 h auf 175°C erhitzt. Insgesamt wurden
- 10 weitere 175 T Destillat erhalten. Nach Abkühlen auf 150°C wurde der niedrigsiedende Anteil im Vakuum entfernt. Es wurden 992 T einer viskosen hellgelben Flüssigkeit erhalten. C-H-Äquivalentgewicht 124.
- 15 B 12) 200 T Acetylaceton und 0,5 T Trimethylbenzylammoniumhydroxid wurden auf 40°C erwärmt. Binnen 2 h wurden 170 T Trimethylolpropantrisacrylat zugetropft. Anschließend wurde bis zu einem Doppelbindungsgehalt von unter 0,5 % nachgerührt. Man erhielt eine hellgelbe viskose Flüssigkeit. C-H-
- 20 Äquivalentgewicht 162.

III) Herstellung eines selbstvernetzenden Umsetzungsproduktes gemäß der Erfindung

- 25 C) (Beispiel 17) 924 T einer 70 %igen Lösung eines durch radikalische Polymerisation von Styrol, Hydroxyäthylmethacrylat und Methylmethacrylat hergestellten Acrylatharzes (OH-Zahl 130) (Trägersubstanz) in Xylol wurden bei 40°C mit
- 30 258 T einer 70 %igen Lösung eines mit Hydroxyäthylacrylat halbverkappten Tolüylendiisocyanats (N=C=O-Gehalt 9,8 %, C=C-Äquivalentgewicht 290) (Komponente A) in Xylol in Gegenwart von 5 T Dibutylzinndilaurat bis zu einem Isocyanat-Gehalt von weniger als 0,3 % umgesetzt. Anschließend
- gab man 2 T Dimethylaminopyridin zu und tropfte bei Raum-
- 35 temperatur unter Rühren 25 T Diketen (Komponente B) zu.

Nach 24stündigem Rühren bei Raumtemperatur ließ sich kein freies Diketen mehr nachweisen. Festkörpergehalt 71 %; C=C-Äquivalentgewicht 2022; C-H-Äquivalentgewicht 2020. Anstelle von Diketen kann auch die äquivalente Menge Acet-
5 essigester umgesetzt werden, wobei man ein Produkt mit denselben Kennzahlen erhält.

IV) Herstellung der Beschichtungen - Beispiele 1 bis 51

- 10 Beispiele 1 bis 51 gemäß der Erfindung sind in Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt. Außerdem sind noch vier Vergleichsversuche V 1 bis 4 mit handelsüblichen Produkten ausgeführt.
- 15 Die in nachstehenden Tabellen 1 und 2 angegebenen Gewichtsmengen der Komponenten A und B wurden gemischt. Als Vergleichssubstanz diente ein aus 31 T Glycidylmethacrylat, 15 T Dimethylmaleinat und 54 T Styrol hergestelltes Copolymerisat. Als Härter für dieses System diente Diäthylentri-
20 amin. Im Fall der pigmentierten Überzüge wurde die dem gewünschten Pigmentierungsgrad entsprechende Menge an Titandioxid zugemischt und das Gemisch auf einer Perlmühle abgerieben. Das erhaltene Beschichtungsmaterial wurde als solches oder, falls erforderlich, nach Zumischung des an-
25 gegebenen Katalysators mittels eines Aufziehrakels in einer Naßfilmstärke von 100 µm auf Glasplatten aufgebracht und bei Raumtemperatur bzw. bei 80°C (30 min) gehärtet.

Die in den nachstehenden Tabellen benutzten Abkürzungen
30 bedeuten:

- ABAH : Alkylbenzyldimethylammoniumhydroxid (Alkyl=C₁₆-C₂₂)
BTAH : Benzyltrimethylammoniumhydroxid
DETA : Diäthylentriamin
35 HH : Heißhärtung = 30 min bei 80°C

	RT	: Raumtemperatur
	TBAF	: Tetrabutylammoniumfluorid
	TBAH	: Tetrabutylammoniumhydroxid
	TMPSG	: Trimethylolpropantrithioglykolsäureester
5	TMPTA	: Trimethylolpropantrisacrylat
	TPTP	: Tris-p-tolylphosphan
	MDPP	: Methyl-diphenylphosphan
	PDOAP	: Phenyl-di-o-anisylphosphan
	DPOAP	: Diphenyl-o-anisylphosphan
10	TPAP	: Tris-p-anisylphosphan
	MDPAP	: Methyl-di-p-anisylphosphan
	DPPDAPP	: Diphenyl-p-dimethylamino-phenylphosphan
	THMP	: Trishydroxymethylphosphan
	TCEP	: Tris-2-cyanoethylphosphan
15	TDAMP	: Tris-diethylaminomethylphosphan
	TDAIP	: Tris-dimethylamino-1,1-dimethylbenzyliminophosphoran
	TBIP	: Tributyl-1,1-dimethyl-benzyliminophosphoran
	TPP	: Triphenylphosphan
	DBU	: 1,8-Diazabicyclo-[5,4,0]-undec-7-en
20	DBN	: 1,5-Diazabicyclo-[4,3,0]-non-5-en
	TMG	: N,N,N',N'-Tetramethylguanidin
	DABCO	: 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan

Tabelle 1

Klarlackfilm (100 µ Naßfilm)

Bel- spiel	Komponente A		Komponente B		Katalysator		Topfzeit (h)	Härtungs- temperatur	Pendelhärte nach König (s)		Beständigkeit gegen (nach 10 Tagen)	
	Typ	Menge	Typ	Menge	Typ	Menge			nach 1 Tg	10 Tg	Xylol	
1	TMPTA	49	B 2	32	TBAH	0,4	0,6	RT	80	170	>24 h	
2	A 6	88	B 2	32	BTAH	0,6	0,3	RT	157	195	>24 h	
3	A 6	88	B 2	32	ABAH	0,6	1	RT	104	140	>24 h	
4	TMPTA	99	B 6	122	BTAH	1,0	0,25	RT	122	165	>24 h	
5	A 3	102	B 2	6,5	BTAH	0,6	0,3	RT	143	190	>24 h	
6	A 3	102	B 2	6,5	TBAF	0,6	5	RT	98	202	>24 h	
7	TMPTA	99	B 8	310	TBAF	4,0	6	RT	70	104	1 h	
8	A 6	88	B 8	310	TBAF	4,0	8	RT	80	123	1 h	
9	A 6	44	B 8	310	TBAF	3,5	11	RT	160	200	30 min	
10	TMPTA	74	B 12	40,5	BTAH	0,6	0,3	RT	193	206	>24 h	
11	A 5	12	B 8	22	TBAH	0,3	0,6	HH	169	194	2 h	
12	A 3	30,7	TMPSG	3,6	TBAF	0,2	0,6	HH	191	200	1 h	
13	A 3	30,7	DETA	0,7	-	-	0,3	HH	151	160	30 min	
14	-	-	Typ C	54	TBAF	0,3	0,4	RT	125	199	2 h	
15	A 3	102	B 2	6,5	TPP	0,7	28	RT	143	199	>24 h	
16	A 3	102	B 2	6,5	TPTP	0,4	12	HH	136	217	>24 h	
17	A 3	102	B 2	6,5	MDPAP	0,4	10	HH	139	216	>24 h	
18	A 3	102	B 2	6,5	TPAP	0,4	16	HH	125	210	>24 h	
19	A 3	102	B 2	6,5	DEN	0,2	1,5	RT	169	203	>24 h	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Klarlackfilm (100 µ Naßfilm)

Bel- spiel	Komponente A		Komponente B		Katalysator		Topfzeit (h)	Härtungs- temperatur	Pendelhärte nach König (s)	10 Tg	Beständigkeit gegen (nach 10 Tagen)	
	Typ	Menge	Typ	Menge	Typ	Menge			nach 1 Tg		Xylol	
20	A3	102	B2	6,5	TMG	0,2	1,5	HH	196	203	> 24 h	
21	A3	102	B2	6,5	MDPP	0,4	11	HH	124	189	> 24 h	
22	A3	102	B2	6,5	DOAP	0,4	15	HH	136	192	> 24 h	
23	A3	102	B2	6,5	DPOAP	0,4	17	HH	133	196	> 24 h	
24	A3	102	B2	6,5	DPPDAPP	0,4	4,5	HH	142	202	> 24 h	
25	A3	102	B2	6,5	THMP	0,4	1,5	RT	141	200	> 24 h	
26	A3	102	B2	6,5	TCBP	0,4	6	HH	122	201	> 24 h	
27	A3	102	B2	6,5	TDAMP	0,4	16	HH	130	199	> 24 h	
28	A3	102	B2	6,5	TDAlP	0,4	2,5	HH	140	202	> 24 h	
29	A3	102	B2	6,5	TBIP	0,4	9	RT	140	198	> 24 h	
30	A3	102	B3	8,0	TBIP	0,7	12	HH	98	176	14 h	
31	A3	102	B3	8,0	DPPDAPP	0,7	25	HH	95	172	10 h	
32	A3	102	B3	8,0	TDAlP	0,4	8	HH	101	182	12 h	
33	A3	102	B3	8,0	MDPP	0,7	1	RT	120	193	> 24 h	
34	A3	102	B3	8,0	MDPP	0,4	24	RT	104	191	> 24 h	
35	A3	102	B3	8,0	DABCO	0,4	5,5	HH	145	202	> 24 h	
36	A3	102	B3	8,0	TMG	0,4	4,8	HH	130	207	> 24 h	
37	A3	102	B3	8,0	DBU	0,4	5,5	HH	125	181	> 24 h	
38	A3	102	B3	8,0	TBAF	0,8	24	HH	92	179	10 h	
V1 (Vergleich)		45,8	DETA	2,1	-	-	24 h	RT	65	117	10 min	20 min
V2 (")		45,8	DETA	2,1	-	-	24 h	HH	132	142	15 min	50 min

0160824

Tabelle 2

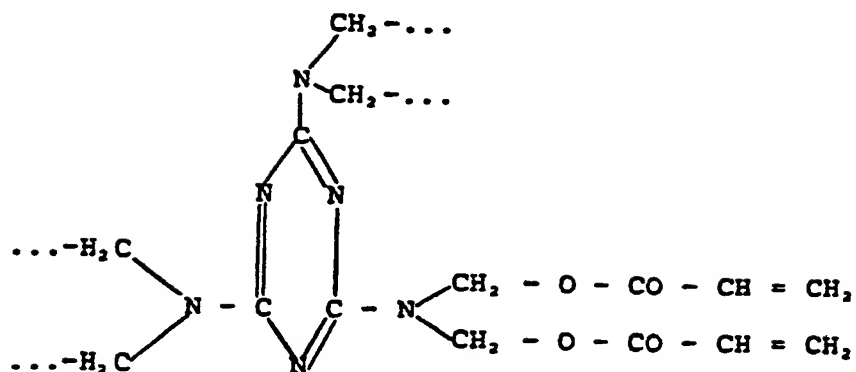
Pigmentierte Beschichtungen (100 µ Naßfilm)

0160824

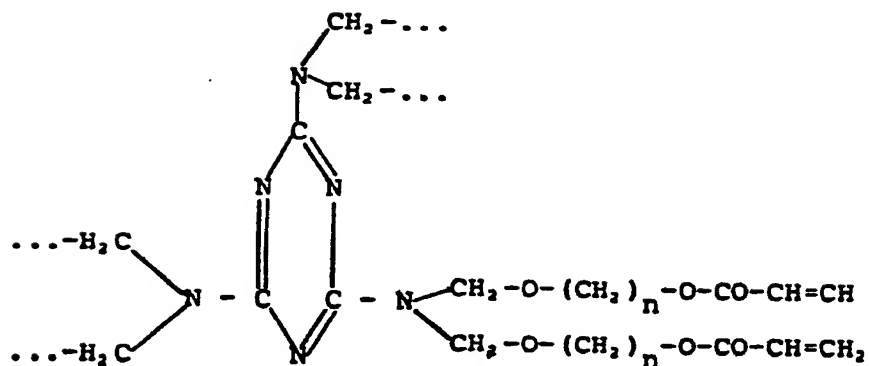
Bel- spiel	Komponente A		Komponente B		Katalysator	TiO ₂	Topfzeit (h)	Härtungs- temperatur (s)	Pendelhärte nach König (s)	Beständigkeit gegen		
	Typ	Menge	Typ	Menge						10 Tg	Xylol	
39	TMPTA	49	B 2	32	BTAA	0,5	65,2	25*	RT	131	172	> 24 h
40	A 6	88	B 2	32	BTAA	0,9	96,5	15	RT	151	171	> 24 h
41	A 6	88	B 2	32	TBAF	1,3	96,5	35	RT	145	190	> 24 h
42	TMPTA	49	B 2	32	TBAF	0,3	65,2	30	RT	127	174	> 24 h
					(BTAA	0,3)						
43	A 5	86	B 2	32	BTAA	0,8	86,5	15	RT	118	162	> 24 h
44	(A 6	44)	B 2	32	TBAF	1	81,2	35	RT	145	175	6 h
	(TMPTA	25)										
45	TMPTA	25	B 11	31	BTAA	0,8	45	20	RT	81	125	30 min
46	TMPTA	74	B 12	40,5	BTAA	1,2	91,6	45	RT	60	104	> 24 h
47	A 3	255,5	B 2	32	BTAA	1,4	154	5	RT	126	168	3 h
48	A 3	255,5	B 2	32	TBAF	1,4	154	30	RT	97	174	> 24 h
49	A 3	128,0	B 8	39	TBAF	0,8	87	40	RT	77	162	8 h
50	A 3	30,7	TMPSG	3,6	TBAF	0,4	18,2	35	HH	180	182	1 h
51	A 3	30,7	DETA	0,7	-	-	15,9	25	HH	140	157	30 min
V3 (Vergleich)		45,8	DETA	2,1	-	-	38,3	16 h	RT	55	117	12 min
V4 (")		45,8	DETA	2,1	-	-	38,3	16 h	HH	138	147	20 min

V) Diskussion der Ergebnisse

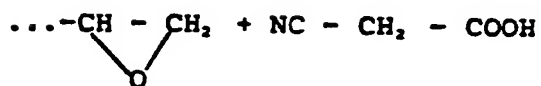
- Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, zeigen die Produkte der Beispiele 1 bis 38 hohe chemische Beständigkeit und hohe
- 5 Härte, d.h. sie sind vollständig vernetzt, obwohl die Härtung z.T. nur bei Raumtemperatur erfolgt ist. Andererseits weisen sie noch günstige Topfzeiten auf, vergleiche insbesondere Beispiele 6 bis 9, 16-18, 22, 23, 27, 30. Die zuletzt genannten Beispiele zeigen, daß durch geeignete
- 10 Auswahl der Katalysatoren eine Topfzeit im Bereich von 5 bis zu ca 20 h erzielt werden kann. Die Beispiele 11 bis 13 sowie 16, 19-21, 24, 28, 33 bis 37 lassen erkennen, daß bei der forcierten Trocknung (Heißhärtung 30 min/80°C) bereits nach 1 Tag hohe Härtewerte erhalten werden.
- 15
- Tabelle 2 zeigt im Vergleich zu Tabelle 1, daß die Topfzeiten der pigmentierten Systeme etwas kürzer sind, daß sie aber trotzdem für eine sichere Verarbeitung ausreichen. Wie aus den Beispielen 39 bis 49 hervorgeht,
- 20 härten die Filme schon bei Raumtemperatur vollständig aus. Die chemische Beständigkeit der Produkte gemäß Tabelle 2 ist im Durchschnitt höher als die der unpigmentierten Systeme von Tabelle 1.
- 25 Die Beispiele 12, 13, 50 und 51 zeigen, daß auch die Amin- und Mercaptoverbindungen als Komponente B eine vollständige Aushärtung und gute chemische Beständigkeit der Produkte ergeben, wobei im Fall der Beispiele 13 und 51 sogar ohne Katalysator gearbeitet wird. Die physikalischen Werte der
- 30 Vergleichsversuche V 1 bis V 4 lassen eine geringe Xylolbeständigkeit erkennen und auch einen wenig ausgeprägten Härtegrad. Die erfindungsgemäßen Produkte sind daher den Vergleichsproben überlegen.

Formelblatt

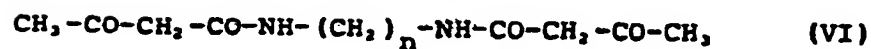
(III)

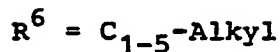
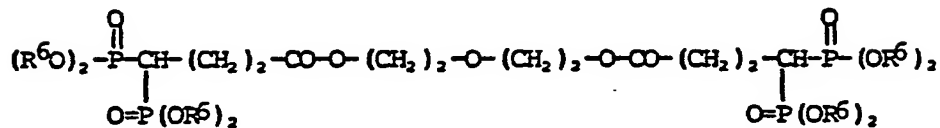
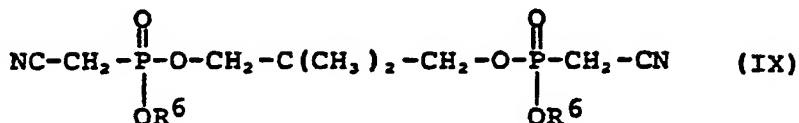
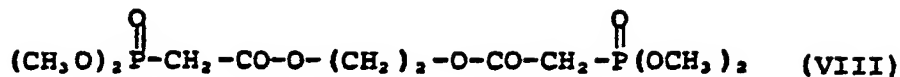
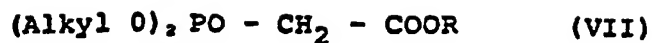


(IV)

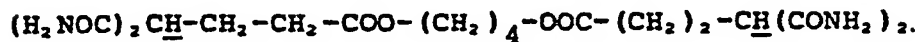
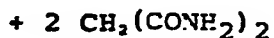
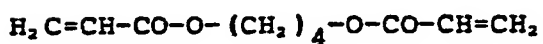


(V)

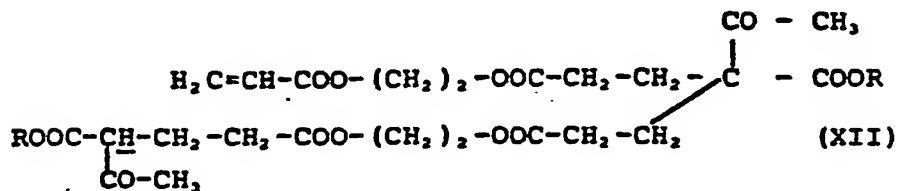
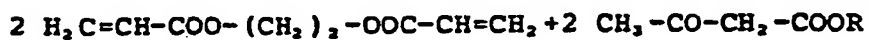

 $n = 2 - 10$



(X)



(XI)



PATENTANSPRÜCHE:

1. Umsetzungsprodukt von A) Verbindungen mit mindestens zwei $R^1R^2C=CR^3-X$ -Gruppen (I) mit B) Verbindungen, die
- a) mindestens zwei aktive H-Atome oder
 - b) mindestens zwei Gruppen mit aktiven H-Atomen des Typs -AH- (II) oder
 - c) mindestens ein aktives H-Atom und mindestens eine Gruppe des Typs (II)
- enthalten bzw. die entsprechende Anzahl dieser Gruppe (II) bilden, worin in Formel (I)

X -CO-, das entweder direkt oder über den Rest eines mehrwertigen Alkohols oder eines Amins an eine weitere $R^1R^2C=CR^3$ -Gruppe gebunden ist, -

R^1 Wasserstoff oder ein Kohlenwasserstoff-Rest mit 1 bis 10 C-Atomen,

R^2 Wasserstoff, ein Kohlenwasserstoff-Rest mit 1 bis 10 C-Atomen, eine Estergruppe mit dem Rest R^4 eines einwertigen Alkohols mit bis zu 12 C-Atomen -CN, -NO₂, eine CO-NHR¹- oder eine CO-R¹-Gruppe,

R^3 dieselbe Bedeutung wie R^2 hat und hiermit gleich oder verschieden ist,

in Formel (II)

-AH- eine der Gruppierungen -CH-, -NH- und -SH bedeuten, mit der Maßgabe, daß Umsetzungsprodukte von A) Polyacrylaten mit mindestens zwei freien Acrylsäuregruppen, Reaktionsprodukten von Polyisocyanaten mit OH-gruppenhaltigen Acrylsäureestern oder Reaktionsprodukten von Epoxyharzen mit Acrylsäure mit B) Diketen oder Acetessigsäureestern von Hydroxyäthylacrylat oder -methacrylat ausgenommen sind.

2. Verfahren zur Herstellung von Umsetzungsprodukten von
 A) Verbindungen mit mindestens zwei $R^1R^2C=CR^3-X$ -Gruppen
 (I) mit B) Verbindungen, die
 a) mindestens zwei aktive H-Atome oder
 5 b) mindestens zwei Gruppen mit aktiven H-Atomen des
 Typs $-AH-$ (II) oder
 c) mindestens ein aktives H-Atom und mindestens eine
 Gruppe des Typs (II)
 enthalten bzw. die entsprechende Anzahl dieser Gruppe
 10 (II) bilden, worin in Formel (I)

X $-CO-$, das entweder direkt oder über den Rest eines
 mehrwertigen Alkohols oder eines Amins an eine wei-
 15 tere $R^1R^2C=CR^3$ -Gruppe gebunden ist,

R^1 Wasserstoff oder ein Kohlenwasserstoff-Rest mit 1
 bis 10 C-Atomen,

20 R^2 Wasserstoff, ein Kohlenwasserstoff-Rest mit 1 bis
 10 C-Atomen, eine Estergruppe mit dem Rest R^4 eines
 einwertigen Alkohols mit bis zu 12 C-Atomen $-CN$,
 $-NO_2$, eine $CO-NHR^1-$ oder eine $CO-R^1$ -Gruppe,

25 R^3 dieselbe Bedeutung wie R^2 hat und hiermit gleich
 oder verschieden ist,

in Formel (II)

$-AH-$ eine der Gruppierungen $-\overset{1}{C}H-$, $-NH-$ und $-SH$ bedeuten,
 30 dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen A) und B)
 unter Bildung eines oligomeren und/oder polymeren
 Reaktionsproduktes umgesetzt werden, wobei im Fall, daß
 $-AH-$ eine der Gruppen $-\overset{1}{C}H-$ oder $-SH$ darstellt, die Um-
 setzung in Gegenwart mindestens eines Katalysators er-
 35 folgt aus der Gruppe Diazabicyclo-octan (DABCO), Halo-

genide von quartären Ammoniumverbindungen, allein oder im Gemisch mit Kieselsäurealkylester, Amidine, organische Phosphoniumsalze mit 1 bis 20 C-Atomen im Alkylrest und/oder Arylrest, tertiäre Phosphane der allgemeinen Formel $P(CH_2-Y)_3$, in der Y gleich oder verschieden ist und den Rest $-OH$, $-CH_2CN$ oder $-N(Z)_2$ bedeutet, wobei Z ein Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen ist, tertiäre Phosphane der allgemeinen Formel $P(R^4, R^5, R^6)$, in der die Reste R^4 , R^5 und R^6 einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen oder einen Phenylrest, unsubstituiert oder substituiert mit mindestens einer Alkyl-, Alkoxy- oder Dialkylaminogruppe mit jeweils 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest bedeuten, R^4 , R^5 und R^6 gleich oder verschieden sind, wobei jedoch mindestens einer der Reste einen Phenylrest darstellt und Aminophosphorane der allgemeinen Formel $(R^7, R^8, R^9)P=N-C(R^{10}, R^{11}, R^{12})$, in der R^7 , R^8 , R^9 gleich oder verschieden sind und einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen oder einen Phenylrest, substituiert oder unsubstituiert mit mindestens einer Alkyl-, Alkoxy- oder Dialkylaminogruppe mit jeweils 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest bedeuten und R^{10} , R^{11} , R^{12} gleich oder verschieden sind und einen Alkylrest mit 1 - 5 C-Atomen oder einen Phenylrest darstellt.

- 25 3. Verfahren zur Herstellung von Umsetzungsprodukten des Anspruchs 1, dadurch gekennzeichnet, daß A) Verbindungen mit mindestens zwei $R^1R^2C=CR^3-X$ -Gruppen (I) mit B) Verbindungen, die
- 30 a) mindestens zwei aktive H-Atomen oder
b) mindestens zwei Gruppen mit aktiven H-Atomen des Typs $-AH-$ (II) oder
c) mindestens ein aktives H-Atom und mindestens eine Gruppe des Typs (II)
- 35 enthalten, bzw. die entsprechende Anzahl dieser Gruppe (II) bilden, worin die in Anspruch 1 angegebene Formelerklärung gilt, unter Bildung eines oligomeren und/oder polymeren Reaktionsproduktes umgesetzt werden, wobei im

4

Fall, daß -AH- eine der Gruppen $\text{-}\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{-}$ oder -SH darstellt, die Umsetzung in Gegenwart mindestens einer quartären Ammoniumverbindung oder eines Alkalialkoholats als Katalysator erfolgt.

5

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren Fluoride oder Phosphane eingesetzt werden.

10

5. Verfahren nach Anspruch 2 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren Trishydroxymethylphosphan, Trisdimethylaminomethylphosphan, Tris-p-anisylphosphan, Methyl-diphenylphosphan, Methyl-di-p-anisylphosphan, α,α -Dimethylbenzylimino-tri-butylphosphoran eingesetzt werden.

15

20

6. Ausführungsform nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in der Verbindung A) der Rest $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^3\text{-X}$ (I) von der Acrylsäure abgeleitet ist und die Verbindung B) esterartig gebundene Malonsäureanteile enthält.

25

7. Ausführungsform nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^3\text{-X}$ (I), worin X -CO- bedeutet und R^3 Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen bedeuten, von einer ein- oder mehrfach ungesättigten, höchstens zweibasischen Carbonsäure mit 2 bis 10, vorzugsweise 3 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure abgeleitet ist.

30

35

8. Ausführungsform nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in den Verbindungen A) die Gruppen (I) an den Rest eines Polyols oder Polyamins, vorzugsweise eines Oligomeren und/oder Polymeren gebunden sind.

6

9. Ausführungsform nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung A) von einem Polyester, Acrylharz, Epoxidharz, jeweils OH-Gruppen enthaltend und/oder Aminharz abgeleitet ist.
10. Ausführungsform nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Gruppierung -AH- (II) der Verbindung B)
 - aa) für die Bedeutung -CH- von einer Verbindung mit der Gruppierung -CO-CHR¹-CO-, NC-CHR¹-CO-, NC-CH₂-CN, =PO-CHR¹-CO-, =CHR¹-CN, =PO-CHR¹-PO-, -CO-CHR¹-NO₂,
 - bb) für die Bedeutung -NH- von einem primären und/oder sekundären Polyamin und
 - cc) für die Bedeutung -SH von einem Thioalkoholsäure-ester, -amid und/oder einem Mercaptan ableitet.
11. Ausführungsform nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Verbindung B) von einer mindestens zweiwertigen Verbindung der Gruppe Polyole, Polyamine und/oder Polymercaptane ableitet.
12. Ausführungsform nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es sich auf einem Substrat, insbesondere einem Metall, vorzugsweise in dünner Schicht befindet.
13. Ausführungsform nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei einer Temperatur von -10 bis 180, vorzugsweise 0 bis 100°C, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, durchgeführt wird.

14. 2-Komponentenlack bestehend aus A) Verbindungen mit mindestens zwei $R^1R^2C=CR^3-X$ -Gruppen (I) und B) Verbindungen, die

a) mindestens zwei aktive H-Atome oder

5 b) mindestens zwei Gruppen mit aktiven H-Atomen des Typs -AH- (II) oder

c) mindestens ein aktives H-Atom und mindestens eine Gruppe des Typs (II)

10 enthalten bzw. die entsprechende Anzahl dieser Gruppe (II) bilden, worin die in Anspruch 1 angegebene Formelerklärung gilt, für sich oder in Kombination mit üblichen Zusatzstoffen.

1. Verfahren zur Herstellung von Umsetzungsprodukten von
 A) Verbindungen mit mindestens zwei $R^1R^2C=CR^3-X$ -Gruppen
 (I) mit B) Verbindungen, die
 a) mindestens zwei aktive H-Atome oder
 5 b) mindestens zwei Gruppen mit aktiven H-Atomen des
 Typs $-AH-$ (II) oder
 c) mindestens ein aktives H-Atom und mindestens eine
 Gruppe des Typs (II)
 enthalten bzw. die entsprechende Anzahl dieser Gruppe
 10 (II) bilden, worin in Formel (I)

X $-CO-$, das entweder direkt oder über den Rest eines
 mehrwertigen Alkohols oder eines Amins an eine wei-
 15 tere $R^1R^2C=CR^3$ -Gruppe gebunden ist,

R^1 Wasserstoff oder ein Kohlenwasserstoff-Rest mit 1
 bis 10, wie Alkyl, Phenyl, Benzyl, Naphthyl, vor-
 zugsweise mit 1 bis 4 C-Atomen,

20 R^2 Wasserstoff, ein Kohlenwasserstoff-Rest mit 1 bis
 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, wie Alkyl, Phe-
 nyl, Benzyl, Naphthyl, eine Estergruppe mit dem
 Rest R^4 eines einwertigen Alkohols mit bis zu 12
 C-Atomen, $-CN$, $-NO_2$, eine $CO-NHR^1-$ oder eine
 25 $CO-R^1$ -Gruppe

R^3 dieselbe Bedeutung wie R^2 hat und hiermit gleich
 oder verschieden ist,

in Formel (II)

30 $-AH-$ eine der Gruppierungen $-CH-$, $-NH-$ und $-SH$ bedeuten,
 dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen A) und B)
 unter Bildung eines oligomeren und/oder polymeren
 Reaktionsproduktes umgesetzt werden, wobei im Fall, daß
 $-AH-$ eine der Gruppen $-CH-$ oder $-SH$ darstellt, die Um-
 setzung in Gegenwart mindestens eines Katalysators er-
 35 folgt aus der Gruppe Diazabicyclo-octan (DABCO), Halo-

- genide von quartären Ammoniumverbindungen, allein oder im Gemisch mit Kieselsäurealkylester, Amidine, organische Phosphoniumsalze mit 1 bis 20 C-Atomen im Alkylrest und/oder Arylrest, tertiäre Phosphane der allgemeinen Formel $P(CH_2-Y)_3$, in der Y gleich oder verschieden ist und Z ein Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen ist, den Rest $-OH$, $-CH_2CN$ oder $-N(Z)_2$ bedeutet, wobei tertiäre Phosphane der allgemeinen Formel $P(R^4, R^5, R^6)$, in der die Reste R^4 , R^5 und R^6 einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen oder einen Phenylrest, unsubstituiert oder substituiert mit mindestens einer Alkyl-, Alkoxy- oder Dialkylaminogruppe mit jeweils 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest bedeuten, R^4 , R^5 und R^6 gleich oder verschieden sind, wobei jedoch mindestens einer der Reste einen Phenylrest darstellt und Aminophosphorane der allgemeinen Formel $(R^7, R^8, R^9)P=N-C(R^{10}, R^{11}, R^{12})$, in der R^7 , R^8 , R^9 gleich oder verschieden sind und einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen oder einen Phenylrest, substituiert oder unsubstituiert mit mindestens einer Alkyl-, Alkoxy- oder Dialkylaminogruppe mit jeweils 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest bedeuten und R^{10} , R^{11} , R^{12} gleich oder verschieden und einen Alkylrest mit 1-5 C-Atomen oder einen Phenylrest darstellt.
2. Verfahren zur Herstellung von Umsetzungsprodukten von
- A) Verbindungen mit mindestens zwei $R^1R^2C=CR^3-X$ -Gruppen (I) mit B) Verbindungen, die
- a) mindestens zwei aktive H-Atome oder
- b) mindestens zwei Gruppen mit aktiven H-Atomen des Typs $-AH-$ (II) oder
- c) mindestens ein aktives H-Atom und mindestens eine Gruppe des Typs (II) enthalten bzw. die entsprechende Anzahl dieser Gruppe (II) bilden, worin in Formel (I)
- X $-CO-$, das entweder direkt oder über den Rest eines mehrwertigen Alkohols oder eines Amins an eine wei-

tere $R^1R^2C=CR^3$ -Gruppe gebunden ist,

5 R^1 Wasserstoff oder ein Kohlenwasserstoff-Rest mit 1 bis 10, wie Alkyl, Phenyl, Benzyl, Naphthyl, vorzugsweise mit 1 bis 4 C-Atomen,

10 R^2 Wasserstoff, ein Kohlenwasserstoff-Rest mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, wie Alkyl, Phenyl, Benzyl, Naphthyl, eine Estergruppe mit dem Rest R^4 eines einwertigen Alkohols mit bis zu 12 C-Atomen, -CN, -NO₂, eine CO-NHR¹- oder eine CO-R¹-Gruppe

15 R^3 dieselbe Bedeutung wie R^2 hat und hiermit gleich oder verschieden ist, in Formel (II)

-AH- eine der Gruppierungen -CH-, -NH- und -SH bedeuten, mit der Maßgabe, daß Umsetzungsprodukte von A) Polyacrylaten mit mindestens zwei freien Acrylsäuregruppen, Reaktionsprodukten von Polyisocyanaten mit OH-gruppenhaltigen Acrylsäureestern oder Reaktionsprodukten von Epoxyharzen mit Acrylsäure mit B) Diketen oder Acetessigsäureestern von Hydroxyäthylacrylat oder -methacrylat ausgenommen sind, wobei im Fall, daß -AH- eine der Gruppen -CH- oder -SH darstellt, die Umsetzung in Gegenwart mindestens einer quartären Ammoniumverbindung oder eines Alkalialkoholats als Katalysator erfolgt.

30 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren Fluoride oder Phosphane eingesetzt werden.

35 4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren Trishydroxymethylphosphan, Trisdimethylaminomethylphosphan, Tris-p-anisylphosphan, Methyl-diphenylphosphan, Methyl-d-p-anisylphosphan, , -Dimethylbenzylimino-tri-butylphosphoran.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche
1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der Verbindung
A) der Rest $R^1R^2C=CR^3-X$ (I) von der Acrylsäure abgelei-
tet ist und die Verbindung B) esterartig gebundene Ma-
lonsäureanteile enthält.
5

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche
1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest
 $R^1R^2C=CR^3-X$ (I), worin X R^3 Wasserstoff oder Alkyl mit
10 1 bis 8 C-Atomen bedeuten, von einer ein- oder mehrfach
ungesättigten, höchstens zweibasischen Carbonsäure mit
2 bis 10, vorzugsweise 3 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise
Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure abge-
leitet ist.
15

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche
1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in den Verbindun-
gen A) die Gruppen (I) an den Rest eines Polyols oder
Polyamins, vorzugsweise eines Oligomeren und/oder Poly-
20 meren gebunden sind.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche
1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung A)
von einem OH-Gruppen enthalteneden Polyester, OH-
25 Gruppen enthaltenden Acrylharz, Epoxidharz und/oder
Aminharz abgeleitet ist.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche
1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Gruppie-
30 rung -AH- (II) der Verbindung B)
aa) für die Bedeutung $\overset{!}{-CH-}$ von einer Verbindung mit der
Gruppierung $-CO-CHR^1-CO-$, $NC-CHR^1-CO-$, $NC-CH_2-CN$,
 $=PO-CHR^1-CO-$, $=CHR^1-CN$, $=PO-CHR^1-PO=$, $-CO-CHR^1-NO_2$,
bb) für die Bedeutung -NH- von einem primären und/oder
35 sekundären Polyamin und
cc) für die Bedeutung -SH von einem Thioalkoholsäure-
ester, -amid und/oder einem Mercaptan ableitet.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche
1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Verbindung B) von einer mindestens zweiwertigen Verbindung
der Gruppe Polyole, Polyamine und/oder Polymercaptane
5 ableitet.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche
1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei
einer Temperatur von -10 bis 180, vorzugsweise 0 bis
10 100°C, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators,
durchgeführt wird.
12. 2-Komponentenlack bestehend aus A) Verbindungen mit
mindestens $R^1R^2C=CR^3-X$ -Gruppen (I) und B) Verbindungen,
15 die
a) mindestens zwei aktive H-Atome oder
b) mindestens zwei Gruppen mit aktiven H-Atomen des
Typs -AH- (II) oder
c) mindestens ein aktives H-Atom und mindestens eine
20 Gruppe des Typs (II)
enthalten bzw. die entsprechende Anzahl dieser Gruppe
(II) bilden, worin die in Anspruch 1 angegebene Formel-
erklärung gilt, für sich oder in Kombination mit übli-
chen Zusatzstoffen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0160824

EP 85 10 3655

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
D, X	US-A-4 408 018 (B. BARTMAN et al.) * Spalte 1, Zeilen 48-51; Spalte 2, Zeilen 7-68; Ansprüche 1-9 *	1-3, 6-11, 13	C 08 F 299/02 C 08 F 236/02 C 09 D 3/48
A	US-A-4 373 608 (W.D. EMMONS et al.) * Spalte 2, Zeile 46 - Spalte 3, Zeile 6; Spalte 5, Zeilen 8-28, 62-66 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 08 F 8/00 C 08 F 236/20 C 08 F 236/02 C 08 F 265/04 C 08 F 279/00 C 08 F 299/00 C 08 F 299/02 C 08 G 61/04 C 08 L 47/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 02-07-1985	Prüfer BOURGONJE A. F.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPA Form 1503 (03.82)

BAD ORIGINAL

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.